

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001015472 A

(43) Date of publication of application: 19.01.01

(51) Int. Cl.

H01L 21/304

(21) Application number: 11181713

(71) Applicant: HOYA SCHOTT KK

(22) Date of filing: 28.06.99

(72) Inventor: JINBO YOSUKE

(54) METHOD AND DEVICE FOR PROJECTING  
ULTRAVIOLET RAY

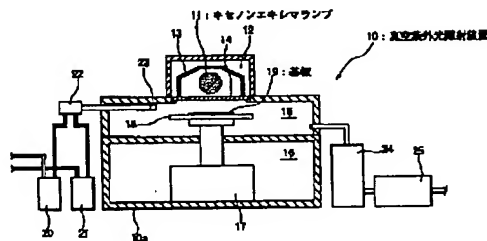
efficiently by only using the ultraviolet rays.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To highly efficiently remove organic matters from an object to be treated by setting up the object in a space isolated from the outside air, and projecting ultraviolet rays having a specific wavelength or shorter upon the surface to be treated of the object while the oxygen concentration in the space is controlled within a specific range of rate.

**SOLUTION:** On an elevating/lowering table 18 in a treatment chamber 15, a substrate 19 to be treated for cleaning up organic matters is placed. Then the distance between the substrate 19 and a lamp house 12 is adjusted to a prescribed value by elevating the table 18 by means of an elevating/lowering device 17. Successively, the oxygen concentration in the chamber 15 is adjusted to 1-10% and, when the concentration reaches 1-10%, organic matters are cleaned up by projecting vacuum ultraviolet rays emitted from a xenon excimer lamp 11 and having a wavelength of 2175 nm upon the substrate 19 for a prescribed period of time. Therefore, the organic matters can be removed highly



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-15472  
(P2001-15472A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 4 5

F I

H 0 1 L 21/304

テ-マコード\* (参考)

6 4 5 D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-181713

(22) 出願日 平成11年6月28日 (1999.6.28)

(71) 出願人 592032430

ホーヤ・シヨット株式会社

東京都新宿区新宿3丁目23番7号

(72) 発明者 神保 洋介

東京都新宿区新宿3丁目23番地7号 ホー

ヤ・シヨット株式会社内

(74) 代理人 100098039

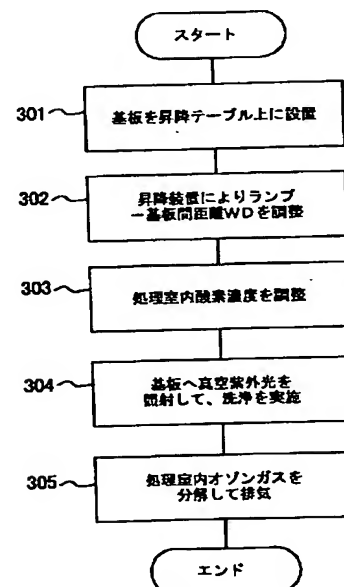
弁理士 遠藤 恭

(54) 【発明の名称】 紫外光照射方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 オゾン生成機などを必要とせず、紫外光のみによって有機物を極めて高効率に除去することができる紫外光照射方法及び装置を提供する。

【解決手段】 本発明は、被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射方法において、被処理物を外気から遮断された空間内に配置する工程と、該空間内の酸素濃度を1%以上10%未満に制御する工程と、波長175nm以下の紫外光を前記被処理物の被処理面に対し照射する工程とを備える。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射方法において、

前記被処理物を外気から遮断された空間内に配置する工程と、

前記空間内の酸素濃度を1%以上10%未満に制御する工程と、

波長175nm以下の紫外光を前記被処理物の被処理面に対し照射する工程と、を備えた紫外光照射方法。

【請求項2】 被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射方法において、

前記被処理物を外気から遮断された空間内に配置する工程と、

前記空間内の酸素濃度を50%以下に制御する工程と、

波長175nm以下の紫外光を前記被処理物の被処理面に対し5mm以下の距離で照射する工程と、を備えた紫外光照射方法。

【請求項3】 被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射方法において、

前記被処理物を外気から遮断された空間内に配置する工程と、

前記空間内の酸素濃度を1%以上10%未満に制御する工程と、

波長175nm以下の紫外光を前記被処理物の被処理面に対し5mm以下の距離で照射する工程と、を備えた紫外光照射方法。

【請求項4】 前記酸素濃度を制御する工程において、前記空間内の酸素濃度を3%以上8%未満に制御する請求項1又は3記載の紫外光照射方法。

【請求項5】 前記酸素濃度を制御する工程において、前記空間内に酸素と窒素の混合ガスを充填することにより、前記空間内を所定の酸素濃度に制御する請求項1、2、3又は4記載の紫外光照射方法。

【請求項6】 前記紫外光を照射する工程において、前記紫外光を前記被処理物の被処理面に対し3mm以下の距離で照射する請求項2、3、4又は5記載の紫外光照射方法。

【請求項7】 前記紫外光が、誘電体バリア放電ランプによって生成されるものである請求項1、2、3、4、5又は6記載の紫外光照射方法。

【請求項8】 被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射装置において、

外気から遮断された空間を形成する筐体と、

波長175nm以下の紫外光を前記空間内に向けて発光する誘電体バリア放電ランプと、

前記空間内において前記被処理物を、その被処理面が前

記誘電体バリア放電ランプからの紫外光を受けるように保持する保持手段と、

前記空間内の酸素濃度を1%以上10%未満に制御する酸素濃度制御手段と、を備えた紫外光照射装置。

【請求項9】 前記酸素濃度制御手段が、前記空間内の酸素濃度を3%以上8%未満に制御するものである請求項8記載の紫外光照射装置。

【請求項10】 前記酸素濃度制御手段が、前記空間内に酸素と窒素の混合ガスを充填することにより、前記空間内を所定の酸素濃度に制御するものである請求項8又は9記載の紫外光照射装置。

【請求項11】 前記保持手段は、前記被処理物の被処理面と前記誘電体バリア放電ランプの発光面との距離を5mm以下の任意の距離に変えられるように、前記被処理物を保持する請求項7、8、9又は10記載の紫外光照射装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板や液晶ディスプレイ基板等の被処理物の処理面に対して、紫外光を照射してその面に付着した有機物の洗浄又は改質を行うための紫外光照射方法及び装置に関する。

**【0002】**

【従来の技術】集積回路や液晶ディスプレイを製造するプロセスにおいては、これらの基板の洗浄が繰り返し行われ、製造プロセスの多くの時間を占めている。特に、一層の微細化が進行する集積回路の製造プロセスにおいては、その基板表面の汚染に対する許容レベルが益々厳しくなっている。この種の基板表面の汚染には各種のものがあり、例えば集積回路製造プロセスにおいては、有機物、パーティクル（埃などの微粒子）、金属不純物、自然酸化膜（ $\text{SiO}_2$ ）が洗浄の対象とされている。

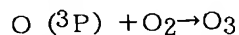
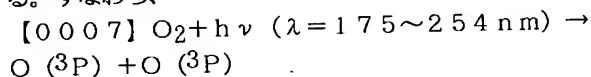
【0003】現在、これら基板の洗浄方法としては、RCAクリーニングと一般的に呼ばれている化学薬液を用いて行うウェット（湿式）洗浄方法が主流である。この方法においては、各種汚染を除去するために、多数の薬液を用いる。すなわち、ウェット洗浄方法では、硫酸過酸化水素水により有機物除去を行い、アンモニア過酸化水素水によりパーティクル（微粒子）除去を行い、塩酸過酸化水素水により金属不純物除去を行い、希フッ酸溶液により自然酸化膜除去を行い、更に最終段階として超純水によりリンスを行い、これらの各段階を経ることによって基板洗浄が完了する。

【0004】この様にウェット洗浄は、各汚染に対応した各種薬液を多く使い、これは製造プロセスの中で繰り返し行われるため、薬液使用量は膨大なものになっている。今日では半導体基板の更なる大口径化が進められているので、ウェット洗浄の薬液使用量は更に上昇することが今後予想される。ウェット洗浄においては、このよ

うに多くの薬液が用いられるので、使用後薬液の処理を含めて膨大なコストが掛かり、また環境保全上の観点からは、このような薬液を使用しない洗浄が望まれている。

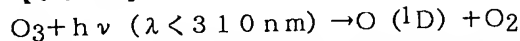
【0005】このような背景から、近年、ウェット洗浄方法に代わるものとして、ドライ（乾式）方式の洗浄方法が注目されている。ドライ洗浄方法では、従来のウェット洗浄において除去できない集積パターンの微細な溝や穴の汚染を除去でき、また一度除去した汚染物の再付着が防止できるなどの利点がある。ドライ洗浄方法においては、前記各種の汚染に対応するために、例えば、紫外線励起塩素ガスによる金属不純物の除去、紫外線励起弗素ガスによる自然酸化膜除去、紫外線照射とオゾンガスの併用による有機物除去などのそれぞれにおける要素技術が検討されている。

【0006】ドライ洗浄方法における有機物の除去は、紫外線照射とオゾンガスを併用する方法が知られている。この方法は、低圧水銀ランプからの放射光を用いて基板表面の有機物分子結合を切断し、更にオゾンガスにより切断した分子を酸化し飛散除去するものである。このプロセスを以下に説明する。低圧水銀ランプの放射光は、主に波長254nmと186nmのものであるから、「オゾンの基礎と応用」（杉光英俊著、光琳、P25、平成8年出版）に示されるように、波長175～242nmの光は酸素O<sub>2</sub>を分離し、酸素原子を生成して更に周囲の酸素分子と再結合し、オゾンO<sub>3</sub>を発生させる。すなわち、



【0008】オゾンは波長254nm付近を頂点とし220～300nmに吸収帯を持つ。このため低圧水銀から放射される波長254nmの光は、生成されたオゾンに吸収され、以下の反応を示す。

【0009】



【0010】ここで生成される励起状態酸素原子O(^1D)とオゾンO<sub>3</sub>の酸化力と、波長186nmの光子エネルギーによる有機物結合切断の効果によって結果、基板表面から有機物が除去されるものである。この原理によれば、基板の洗浄効果を高めるためには、雰囲気中のオゾン濃度をできるだけ高めることが望ましい。しかしながら、低圧水銀ランプの放射光は波長254nmが主であり、波長186nmの光強度は小さい。このため大気雰囲気中に該ランプ光を照射してもオゾンの生成量は十分でなく、実用的には外部にオゾン発生機（オゾンジェネレータともいう）を設置して、ここからオゾンガスを導入して利用することが行われている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら極めて高

い清浄度が要求される集積回路用半導体基板においては、オゾン発生機から微量に発生する汚染物が原因となり、洗浄前より有機物汚染状況が悪化してしまうことがあり、実際の製造プロセスへの適合が難しいとされている。

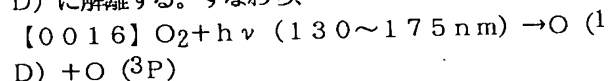
【0012】従って本発明の目的は、オゾン生成機などを必要とせず、紫外光のみによって有機物を極めて高効率に除去することができる紫外光照射方法及び装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明は、被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射方法において、以下の各工程を備える。すなわち本発明は、前記被処理物を外気から遮断された空間内に配置する工程と、前記空間内の酸素濃度を1%以上10%未満に制御する工程と、波長175nm以下の紫外光を前記被処理物の被処理面に対し照射する工程とを備えて構成される。

【0014】ここで、前記波長175nm以下の紫外光を照射する光源としては、例えば、アルゴンを封入した誘電体バリア放電ランプ（波長126nm、以下、アルゴンエキシマランプという）、クリプトンを封入した誘電体バリア放電ランプ（波長146nm、以下、クリプトンエキシマランプという）、又はキセノンを封入した誘電体バリア放電ランプ（波長172nm、以下、キセノンエキシマランプという）の何れかを用いることができる。

【0015】前述の「オゾンの基礎と応用」に示されるように、酸素は波長130～175nmの光に大きな吸収を持ち、この範囲の光を吸収した酸素O<sub>2</sub>は直ちに基底状態の酸素原子O(^3P)、励起状態の酸素原子O(^1D)に解離する。すなわち、



【0017】前記反応によって生成される励起酸素原子O(^1D)はオゾンO<sub>3</sub>より酸化力が強い。しかし、更に先に示した通り、従来の低圧水銀ランプを用いた場合には、励起酸素原子の生成は反応式の通り二次的な反応で、被処理物表面の有機物酸化にはオゾンが主となっており、励起酸素原子の効力は副次的に利用されているに過ぎない。一方で、波長130～175nmの光を利用する本発明に係る方法においては、酸素分子O<sub>2</sub>から直接的に強力な酸化力を有する励起酸素原子O(^1D)が生成され、オゾンは、酸化力がさほど高くない基底状態酸素原子O(^3P)と酸素分子O<sub>2</sub>の再結合により副次的に生成されるほどである。

【0018】次に、光による基板表面の有機物結合切断の点から比較を行う。光の光子エネルギーは以下の式で求めることができる。

【0019】

【式1】

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} [eV]$$

ここでプランク定数  $h = 4.14 \times 10^{-15} [eV \cdot s]$ 、真空中の光速  $c = 3 \times 10^8 [m/s]$  である。

【0020】この式より、低圧水銀ランプの放射波長  $186 nm$  の光子エネルギーは  $6.7 [eV]$  である。これに対し、アルゴンエキシマランプは  $9.9 [eV]$ 、クリプトンエキシマランプは  $8.5 [eV]$ 、キセノンエキシマランプは  $7.2 [eV]$  の光子エネルギーを有しており、このことから有機物結合切断においても、洗浄及び改質効果が高いことが明らかである。

【0021】発明者は更に、より高効率に被処理物の洗浄及び改質を行うためには、被処理物が設置される雰囲気中の酸素濃度を適性に制御することが重要であることを見出した。

【0022】真空紫外光を用いることによって、酸素分子  $O_2$  の吸収を利用し直接的に励起状態酸素原子  $O(1D)$  を生成することが、低圧水銀ランプを利用した方法に比較して、洗浄又は改質の効率がよいことは前述した通りであるが、その吸収率は真空紫外光の光源からの距離に依存する。すなわち、吸収による光の減衰は、一般的に以下の式で表される。

【0023】

【式2】

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot d)$$

【0024】ここで、 $I$  は距離  $d$  における光の強度、 $I_0$  は距離がゼロの場合の光の強度、 $\alpha$  は吸収係数である。上式は、光が距離  $d$  に従って指数関数的に減衰することを示し、これにより距離  $d$  が短いほど光強度が強いことがわかる。しかしながら、真空紫外光と被処理物表面との間の距離には、装置の構造上、制限があることは明らかであり、従って光を有効に被処理面に到達させ、かつ該被処理面において有効に励起状態酸素原子を生成する別の方法が不可欠である。

【0025】このような観点から発明者は、被処理物の被処理面に照射する真空紫外光の強度と被処理面における励起状態酸素原子の生成を最も高効率に行うためには、被処理物を設置する空間内の酸素濃度を、1%以上10%未満、より好ましくは3%以上8%未満に制御すれば良いことを見出した。

【0026】この場合、前記空間内に、酸素と窒素の混合ガスを充填することにより、容易に前記酸素濃度を確保することができる。すなわち、好適には、酸素ガス流量 / (酸素ガス流量 + 窒素ガス流量)  $\times 100$  で表される酸素濃度が、1~10%の混合気体を、前記被処理物が設置される空間内に導入する。

【0027】また、発明者は別の観点から、被処理物の被処理面に照射する真空紫外光の強度と被処理面における励起状態酸素原子の生成を高効率に行う方法を検討し

た結果、前記空間内の酸素濃度を50%以下とし、真空紫外光と前記被処理物の被処理面の距離を5mm以下、より好ましくは3mm以下に保つことが好ましいことを見出した。

【0028】本発明はまた、被処理物の被処理面に対して紫外光を照射してその洗浄又は改質を行うための紫外光照射装置に関する。本発明の紫外光照射装置は、外気から遮断された空間を形成する筐体と、波長175nm以下の紫外光を前記空間内に向けて発光する誘電体バリア放電ランプと、前記空間内において前記被処理物を、その被処理面が前記誘電体バリア放電ランプからの紫外光を受けるように保持する保持手段と、前記空間内の酸素濃度を1%以上10%未満、好ましくは3%以上8%未満に制御する酸素濃度制御手段とを備える。

【0029】この場合に、前記保持手段は、前記被処理物の被処理面と前記誘電体バリア放電ランプの発光面との距離を5mm以下の任意の距離に変えられるように、前記被処理物を保持することが好ましい。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、図示した一実施形態に基いて本発明を詳細に説明する。図1は本発明に係る真空紫外光照射装置の概略構成を示す正面図である。図に示すように真空紫外光照射装置10は、該装置によって洗浄処理される基板19を設置する処理室15及び各種機構部品の設置された機構室16を備える筐体10a有する。筐体10aは、主としてステンレススチール製であり、腐食などが起こらないように考慮されている。

【0031】真空紫外光照射装置10は、筐体10aの上部に、キセノンエキシマランプ11を内部に備えたランプハウス12を有する。エキシマランプ11は、合成石英ガラス製の二重管の内部にキセノンガスを封入したものであり、管の内側から外側にかけて1~10kVの高電圧を印加することにより内部に封入したガス特有の波長の光を放射することが可能なものである。

【0032】ランプハウス12の内部は、空気中の酸素による光減衰を最小限にするため、光吸収の少ない純度99.9%以上の窒素ガスで置換されている。またランプハウス12内には、キセノンエキシマランプ11からの光を有効に利用すべく反射ミラー13が設けられている。反射ミラー13は、アルミニウム製であり反射率を高めるためにその内周面は研磨されている。更に経時的な反射率劣化を妨げるために、該研磨面にフッ化マグネシウムなどを蒸着することが好ましい。

【0033】ランプハウス12からの真空紫外光は、光透過率の高い合成石英ガラス製の光取り出し窓14で隔てられた処理室15へ放射される。本実施形態においては、エキシマランプとして波長172nmの光放射が可能なキセノンエキシマランプ11を用いているが、より短波長の光放射が可能なランプを用いる場合には、光取り出し窓にはフッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、

又はフッ化リチウムなどの結晶材を用いることが光透過率の点から好ましい。

【0034】処理室15は、ガasket及びOリングなどで密閉されており、筐体10aの外及び機構室16内に、処理室15内に充填したガスが漏れ出すことは無いように設計されている。このため、生成されるオゾンなどによる人体への影響や酸化力の強いガスによる機構部品への悪影響といった問題が回避される。

【0035】機構室16には、昇降装置17が設置され、その昇降テーブル18は、前記処理室15内に位置される。この昇降テーブル18上に、洗浄又は改質処理を行なう基板19が置かれる。昇降装置17によって、その昇降テーブル18上の基板19は、ランプハウス12に対し接離可能にされ、これによって光り取り出し窓14と基板19の表面との間の距離は、少なくとも3mm〜5mmに調整することができる。

【0036】本装置によって洗浄又は改質処理を行う基板19は、主に集積回路製造用半導体ウエーハであり、Si又はGaAsなどの化合物半導体である。半導体ウエーハは、製造プロセス経過で各種状態が異なるが(例えば、裸ウエーハ、酸化膜や金属膜を施したウエーハなど)、本発明に係る装置は、ウエーハの状態に拘わらずそれらの洗浄が可能である。また液晶ディスプレイ用ガラス基板の洗浄にも本発明を用いることができる。

【0037】本発明において、基板19を設置した前記処理室15内は、基板19の洗浄又は改質を行うに際し、所定の酸素濃度に制御される。本実施形態において、処理室15内の酸素濃度は、酸素ガスと窒素ガスの混合ガスにおいて両者の流量比を変化させることで制御を行う。これらのガスの流量比は、その酸素濃度が、1%以上10%未満、より好ましくは3%以上8%未満になるように制御される。この詳細については後述する。この場合に、酸素ガス、窒素ガスとも純度99.9%以上の高純度のものを用いることが好ましい。

【0038】すなわち、酸素ガス、窒素ガスは、図示しないポンプなどの供給源から、それぞれマスフローコントローラ20、21に導入され、ここで流量制御される。各マスフローコントローラ20、21にて流量制御された酸素ガス及び窒素ガスは、集合マニホールド22にて混合され、フローパイプ23を通し、処理室15内へ導入される。フローパイプ23は、集合マニホールド22で混合されたガスを処理室15内に均一に供給するように設計されている。フローパイプ23の具体的な構成については後述する。

【0039】本真空紫外光照射装置10は、またオゾン分解触媒24及び真空ポンプ25を備える。オゾン分解触媒24は、処理室15内で前記混合ガスにて置換され真空紫外照射と共に生成されたオゾンガスを、分解処理する。オゾン分解触媒24として、例えば、神戸製鋼所製アクトカタリスを用いることができる。真空ポンプ2

5は、真空紫外光照射処理後に処理室15内のオゾンガスを強制排気する際に使用される。真空ポンプ25の駆動により、処理室15内のオゾンガスは、オゾン分解触媒24へ吸引され、ここで分解処理された後に、筐体外へ排気される。なお、洗浄及び改質処理において発生する励起状態酸素原子は極めて寿命が短いため、筐体外に排出されることはなく安全である。

【0040】図2は、処理室15内へ前記混合ガスを導入するために用いられるフローパイプ23の一実施形態を示しており、同図(A)はその正面図、同図(B)はその側面図である。これら図には、基板19が共に示されており、基板19に対するフローパイプ23の相対的配置が明らかにされている。本実施形態において、フローパイプ23は、円筒状パイプの長手方向に沿って、その側面側に所定間隔で排気孔24aを形成して構成される。集合マニホールド22からの混合ガスは、その両端に設けられたガス導入口26からパイプ内へ導かれ、各排気孔24aから処理室15内へ吹き出される。これによって、基板19の表面に均一に混合ガスを供給できるようになり、処理室15内のガス置換が効率化される。一つの実施例で、直径5mmのステンレス製シームレスパイプに直径1mm径の排気孔24aを10mm間隔で開けたものをフローパイプ23として用いた。もっとも当業者は、本発明において採用可能なフローパイプが前記構造のものに限定されないことを理解するであろう。例えば、前記多数の排気孔24aに代えて、パイプの長手方向に沿ってスリットを形成し、ここから混合ガスの供給を行う構造のものとしても良いし、更に他の既存の混合ガスの供給方法を用いても良い。

【0041】次に、前記真空紫外光照射装置10を用いて基板19の有機物洗浄を行う方法について説明する。説明に際し、前記図1と共に図3を参照する。図3は、本発明に係る紫外光照射方法の各手順を示すフローチャートである。最初の工程で、処理室15内の昇降テーブル18上に、有機物洗浄を行う対象の基板19を設置する(301)。基板19の設置に際しては、図示しないハンドラその他の移送手段を用いて、処理室15内へ基板19を搬入し、昇降テーブル18上へ受け渡すことができる。基板19の搬入後、処理室15は外部から密閉される。昇降装置17を起動してその昇降テーブル18を上昇させ、基板19とランプハウス12の距離WDが、所定の距離になるように調整する(302)。好ましい実施の態様において、距離WDは5mm以下、より好ましくは3mm以下に調整される。

【0042】次に、処理室15内の酸素濃度を所定の値に調整する(303)。すなわち、マスフローコントローラ20、21に酸素ガス及び窒素ガスを導入し、ここでそれらの流量を制御する。流量制御された酸素ガス及び窒素ガスは、集合マニホールド22にて混合され、フローパイプ23を通し、処理室15内へ導入される。好

ましい実施形態において、処理室15内の酸素濃度は1%以上10%未満、より好ましくは3%以上8%未満に調整される。処理室内の酸素濃度が所定の値に達したところで、キセノンエキシマランプ11により真空紫外光を基板19へ所定時間照射し、その有機物洗浄を行う(304)。

【0043】キセノンエキシマランプにより発光される波長172nmの紫外光は、前述のように、処理室15内の酸素O<sub>2</sub>を、基底状態の酸素原子O(3P)、励起状態の酸素原子O(1D)に解離する。ここで生成される励起酸素原子O(1D)はオゾンO<sub>3</sub>より酸化力が強い。また、基底状態酸素原子O(3P)と酸素分子O<sub>2</sub>の再結合により副次的にオゾンO<sub>3</sub>が生成され、この生成されたオゾンO<sub>3</sub>もまた、真空紫外光によって解離され、励起酸素原子O(1D)を生成する。更に、波長172nmの光の光子エネルギーは約7.2eVであり、多くの有機物の結合エネルギーより大きい。このため、有機物化合物の化学結合を容易に切断し、この有機物に前記生成した活性酸素種が反応し、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oなどの揮発性酸化物を生成し、揮発除去する。

【0044】所定時間経過後、キセノンエキシマランプ11による真空紫外光の照射を終了し、処理室15内のオゾンガスを分解除去する(305)。すなわち、真空ポンプ25により処理室15内のオゾンを吸引し、オゾン分解触媒24へ導入し、ここでオゾン分解を行って、装置外へ排気する。以上の各工程を経て基板19は、洗浄処理され、次の処理工程に引き渡される。

【0045】

【実施例】発明者は、前記真空紫外光照射装置10を用いて半導体ウエーハの有機物洗浄を行う際の、処理室内の酸素濃度及び半導体ウエーハとランプハウスとの距離(以下、WD)について検討した。その結果、処理室内の酸素濃度を1%以上10%未満、より好ましくは3%以上8%未満に制御することによって、高度な洗浄効果が得られることを見出した。また、前記空間内の酸素濃度を5.0%以下とし、真空紫外光と前記被処理物の被処理面の距離を5mm以下、より好ましくは3mm以下に保つことによって、同様に高度な洗浄効果が得られることを見出した。以下、実施例に基くこれらの検討結果について説明する。

【0046】実施例では、シリコン上の自然酸化膜が除\*

$$c = c_0 \exp(-\alpha \cdot t)$$

【0053】ここでcはt秒間の真空紫外光照射後の接触角、c<sub>0</sub>は照射前(未洗浄時)の接触角である。ここで求めたαを洗浄能力を表す係数とし、各酸素濃度におけるαの値を求めたものを、図4に示す。図においてWDは、ランプハウスから半導体ウエーハ表面間の距離を示す。

【0054】大気中の酸素濃度は20%ほどである。図において酸素濃度20%付近では、WDが3mmでは洗

\* 去された裸ウエーハを処理の対象とした。また、ウエーハ表面の洗浄度評価は、有機物評価方法として一般的な接触角測定法を用いた。自然酸化膜のない裸ウエーハの表面は疎水性であり、接触角の測定を行うと高い値を示す。真空紫外光照射によってウエーハ表面は酸化されSiO<sub>2</sub>膜が形成される。この膜は親水性であり接触角は小さい値である。このため接触角を測定することによりSiO<sub>2</sub>膜の生成進行具合、つまり酸化速度の評価が行える。本実施例の場合は、疎水性表面のSiO<sub>2</sub>を導入し、これを親水性にしていることから、この処理は表面改質であるといえるが、有機物洗浄においても本発明の効果は全く同様に評価されることは、当業者には理解されるであろう。

【0047】処理室15内の酸素濃度を制御するために、酸素ガスと窒素ガスを用い、両者の合計流量が20リットル/minになるようマスフローコントローラ20、21を制御した。酸素濃度は、以下より求めた。

【0048】

$$\text{酸素濃度} = \text{酸素流量} / (\text{酸素流量} + \text{窒素流量}) \times 100$$

【0049】例えば、酸素流量0.5リットル/min、窒素流量19.5リットル/minの時、前記計算式より酸素濃度は2.5%と求めた。このように合計流量を20リットル/minとし、酸素濃度を0%付近から100%付近まで変化させ、その混合ガスを導入することにより処理室内を各酸素濃度に制御した。処理室の体積は約10リットルである。

【0050】各酸素濃度において、半導体ウエーハにキセノンエキシマランプ11からの真空紫外光を照射し洗浄を行った。半導体ウエーハへの真空紫外光照射時間は0秒から30秒程度まで変化させ、各条件で洗浄後にウエーハへ純水を1滴滴下し、その接触角を測定した。また、半導体ウエーハ表面とランプハウス12間の距離WDは、3mm、4mm及び5mmの3種類を採用した。この条件で、処理室15内を各酸素濃度に制御し、各々真空紫外光照射時間に対する接触角の値を測定した。

【0051】前記方法にて求められた結果から、次にこの真空紫外光照射時間に対する接触角の値の関係を以下の式で帰した。

【0052】

【式3】

洗浄能力係数が0.34、WDが5mmでは0.1であった。これに対し酸素濃度1~10%、特に5~8%の範囲で洗浄能力係数は非常に高く、WDが3mmの時に0.47であり、WDが5mmの時に0.18であった。また、酸素濃度が0%ではウエーハ表面間に照射される真空紫外光の光強度は最も高いが、励起状態酸素原子が生成されないために洗浄能力はゼロに近い。

【0055】ここでいう洗浄能力係数はその導出方法が



らもわかる通り、洗浄及び改質の時間的な効率を表すものであり、洗浄能力係数は実際の洗浄時間と直線的な関係にあるものである。これらの結果から基板設置雰囲気酸素濃度を1~10%に制御することによって大気中での洗浄方法よりも約1.4倍の速度で洗浄又は改質が行えることが明らかになった。

【0056】また、従来からWDが小さくなればその洗浄能力が指数的に向上することが知られているが、図4の結果から、酸素濃度が50%以下においては、WDが5mm以下の範囲で、該指数比率を超えて向上することが

【0057】以上、本発明の一実施形態及び実施例を図面に沿って説明した。しかしながら本発明は前記実施形態及び実施例に示した事項に限定されず、特許請求の範囲の記載に基いてその変更、改良等が可能であることは明らかである。前記実施形態においては、混合ガスを作成するために窒素ガスを用いたが、窒素ガス以外にもアルゴンガス、ヘリウムガスなどを用いることができる。

【0058】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、半導体ウエーハなどの被処理物を設置する雰囲気酸素濃度を1~10%に制御して、真空紫外光を照射することにより、大気中での照射処理に比べて高効率に洗浄及び改質をドライ方式で行うことが可能になる。本発明に係る方法によれば、極めて高効率に被処理物の洗浄及び改質が行えるので、オゾン生成機を必要とせず、該使用による汚染が回避される。

【0059】また、前記雰囲気酸素濃度を50%以下に制御し、真空紫外光を被処理物に対し5mm以下の距離で照射することによっても、大気中での照射処理に比べて極めて高効率に洗浄及び改質をドライ方式で行うことが可能になる。前記洗浄及び改質の効率化は、処理される半導体ウエーハなどを組み込む半導体装置や液晶ディスプレイのコストの削減に寄与する。

【0060】前記洗浄及び改質の効率を改善するために、本発明の方法では、被処理物を設置する雰囲気酸素濃度を調整し、また光源と被処理物との間の距離を調整すれば足りるので、その実現が極めて容易であり、追加的な設備及びこれに伴うコストや労力が不要である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る真空紫外光照射装置の概略構成を示す正面図である。

【図2】処理室内へ混合ガスを導入するためのフローパイプの一実施形態を示しており、同図(A)はその正面図、同図(B)はその側面図である。

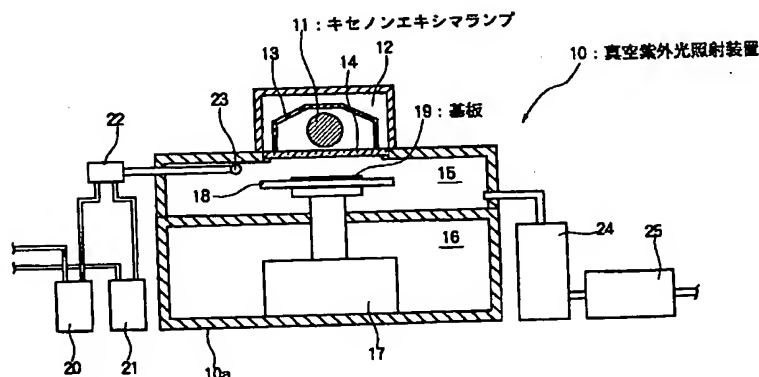
【図3】本発明に係る紫外光照射方法の各手順を示すフローチャートである。

【図4】洗浄能力係数と酸素濃度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

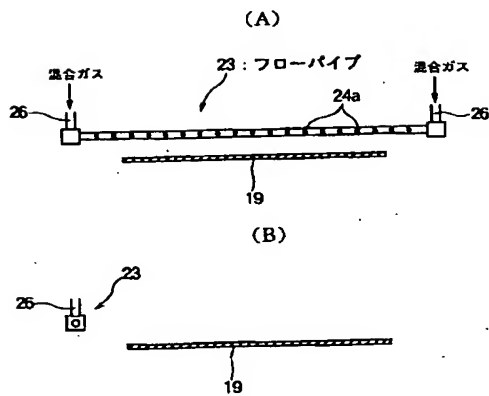
- 10 真空紫外光照射装置
- 10a 筐体
- 11 キセノンエキシマランプ
- 12 ランプハウス
- 13 反射ミラー
- 14 光り取り出し窓
- 15 処理室
- 16 機構室
- 17 昇降装置
- 18 昇降テーブル
- 19 基板
- 20、21 マスフローコントローラ
- 22 集合マニホールド
- 23 フローパイプ
- 24 オゾン分解触媒
- 24a 排気孔
- 25 真空ポンプ
- 26 ガス導入口

【図1】





【図2】



【図3】



【図4】

